



非対称系混合物の気液平衡の測定並びに推算に関する研究

著者	猪股 宏
号	1015
発行年	1985
URL	http://hdl.handle.net/10097/9751

氏 名	いの 猪 股 宏
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 61 年 1 月 8 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料化学専攻
学 位 論 文 題 目	非対称系混合物の気液平衡の測定並びに推算に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 斎藤正三郎
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 斎藤正三郎 東北大学教授 荻野 義定 東北大学教授 高橋 信次

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

エネルギー資源及び化学工業原料の多様化に伴い、現在石炭や重質油成分の有効利用のための分離技術の確立が重要な課題となっている。最近、この分離技術の一方法として超臨界ガス抽出法の応用が考えられている。この方法は、溶媒ガスを高密度に圧縮し、液体状態と同様に分子間相互作用の効果により溶媒分子と親和性の大きな溶質を選択的に抽出しようとするものであり、圧力あるいは温度を操作変数とすることにより溶媒の溶解力を連続的にかつ大幅に変化させることが可能である。従って、本プロセスの設計・運転に際しては超臨界ガスと重質炭化水素の混合物の広い温度圧力範囲にわたる気液平衡関係が必要不可欠となる。しかしながら、超臨界ガスと重質炭化水素のように分子量や性質の著しく異なる成分よりなる非対称系混合物の気液平衡の測定値は少なく推算法も確立されていないのが現状である。そこで本研究では、超臨界ガスと重質炭化水素よりなる非対称系混合物の気液平衡を測定し、さらにこれらの測定値に基づいて非対称系混合物の気液平衡の工学的推算法を提案することを目的とした。本論文はその研究結果をまとめたもので、全編 6 章よりなる。

第 2 章 非対称系混合物の気液平衡の測定並びに推算に関する既往の研究

本章では、まず従来の高圧気液平衡測定法を、露点沸点法、静置法、循環法、流通法の 4 種に分

類し、その特徴を述べ、さらに各法を超臨界ガスー重質炭化水素系の測定に適用した場合の問題点について検討した。その結果、300℃程度までの温度範囲では非揮発性成分である重質炭化水素が凝縮しないように平衡試料採取法を工夫することで、従来から広く用いられている静置法や循環法により信頼できる測定が行えることを示した。しかし350℃以上の高温域では、重質炭化水素の熱分解の影響があるため静置法や循環法では測定が困難となり、試料の滞在時間を変化させることができる流通法が適していることを示した。

次に、超臨界ガスー重質炭化水素系の気液平衡の相関法および推算法について既往の研究を調査した。その結果、超臨界ガスー重質炭化水素系には状態方程式を気液両相に適用する推算法が適しているものと考えた。しかしながら現在のところ、本研究で対象としているような性状の著しく異なる成分よりなる非対称系混合物に対する気液平衡推算法はまだ確立されておらず、工学的に有用な推算法を開発する必要性のあることを示した。

第3章 静置式実験装置による高圧気液平衡の測定

本章では、超臨界ガスー重質炭化水素系の気液平衡データの蓄積を目的として、静置法と循環法を組み合わせて製作した2種類の気液平衡測定装置およびそれによる測定結果について述べた。

2種類の装置の一方は、ガラス密付平衡セルを有する～160℃、～20 MPa仕様のもので、他方は～300℃、～20 MPa仕様である。両装置では、平衡試料採取法として微量試料直接抜き出し法および循環法を採用した。これらの装置により、まず超臨界ガスを含む系の臨界点近傍における相挙動を観察した。次に、文献値と測定値を比較することにより装置および測定方法の妥当性を確認した。本章で測定した系の種類と測定条件を下表に示す。

測 定 系	温度 [K]	圧力 [MPa]
CO ₂ ーn-デカン	342.9～411.0	1.9～16
CO ₂ ーtrans-デカリン	345.2～399.7	3.0～19
CO ₂ ーナフタレン	394.2～435.2	3.7～17
CO ₂ ーキノリン	394.2～435.2	4.1～16
CO ₂ ー2メチルナフタレン	394.2～435.2	3.5～16
ベンゼンーテトラリン	564.2	0.9～4.7
CO ₂ ーナフタレンーキノリン	394.2	4.5～16

第4章 流通式実験装置による高温高圧気液平衡の測定

第3章において示した静置式実験装置により290℃での測定を行った際、高温にさらされる多くのバルブの機密性保持の困難さより装置の保守が不可欠となり、測定に多大な時間が必要になった。しかも、静置法では350℃以上の高温域での重質炭化水素の熱分解の影響が避けられない。これに対し、流通法では試料の流速を変えることにより熱分解の影響を抑制あるいは補正することが可能

である。そこで本章では、高温域での気液平衡測定に適していると考えられる流通法に基づく装置の製作について述べた。まず本装置の妥当性を文献値と測定値との比較により確認し、下表に示した系の測定を行った。

測 定 系	温度 [K]	圧力 [MPa]
CO ₂ - n - ヘプタン	394.0 ~ 502.0	3.0 ~ 13
CO ₂ - n - デカン	342.9 ~ 594.2	3.1 ~ 18
CO ₂ - trans - デカリン	345.4 ~ 523.6	4.5 ~ 22
CO ₂ - テトラリン	345.9 ~ 521.2	4.1 ~ 23
CO ₂ - キノリン	343.2 ~ 541.0	4.4 ~ 23
ベンゼン - テトラリン	569.2 ~ 659.0	1.1 ~ 5.3
ベンゼン - キノリン	568.5 ~ 709.9	0.6 ~ 6.1
CO ₂ - ベンゼン - テトラリン	416.5 ~ 519.5	5.0 ~ 15
CO ₂ - ベンゼン - キノリン	343.3 ~ 520.0	5.0 ~ 12

得られた測定値の一部について、流速を変化させた場合の組成の変化、エンハンスメントファクターの条件、GC-MSおよびガスクロマトグラフ分析による熱分解の有無等のデータの健全性の確認を行った。また、本研究で採用した溢流式の圧力・液面制御機構により、従来より操作が困難とされてきた流通法の操作性は著しく向上した。なお本機構は気液2相のみならず気液の3相平衡の測定にも適用可能である。

第5章 非対称系混合物の高圧気液平衡の推算

本章では第3, 4章で得た測定値および文献値を用いて超臨界ガス-重質炭化水素系の気液平衡推算法の開発を目的として、はじめに既存の状態方程式の適用性を重質炭化水素純物質及び超臨界ガス-重質炭化水素2成分系について検討した。その結果、以下のことが得られた。

- 飽和蒸気圧の推算誤差は炭素数とともに増大する。
- 非対称性の大きい系ほど気液平衡の相関精度が低下する。

従って、これらより状態方程式の各純成分の飽和蒸気圧に対する精度を向上させることで気液平衡の相関精度も向上することが期待できる。そこで、CO₂ - n - ヘプタン系をテスト系として、両成分に対するBWR型状態方程式の定数をPVTおよび飽和物性データを用いて最適化し、気液平衡計算を行った。この式は純成分に対しては飽和蒸気圧、PVTともにSRK式よりも高精度であるが、気液平衡については予想に反してSRK式の方が良い結果を与えた。この原因は状態方程式により使用した混合則が異なることにあって考えられる。次にそのことを確認するため、状態方程式に依存しない混合則の導出を3変数対応状態原理に基づいて行った。

混合物が3変数対応状態原理に従うものとし、2成分系の圧縮係数を成分1のまわりで展開すると混合物の圧縮係数は次式で近似できる。

$$Z_M(T_r, P_r, \omega_M) = Z^{(1)}(T_r, P_r, \omega_1) + (\omega_M - \omega_1) / (\omega_2 - \omega_1) \{ Z^{(2)}(T_r, P_r, \omega_2) - Z^{(1)}(T_r, P_r, \omega_1) \} \quad (1)$$

$$\text{ここで } P_r = P / P_{CM}', \quad T_r = T / T_{CM}' \quad (2)$$

$$Z^{(i)} = P_r v_r^{(i)} / T_r, \quad v_r^{(i)} = v^{(i)} P_{CM}' / R T_{CM}' \quad (3)$$

$Z^{(i)}$ は純成分 i の対臨界値で表した還元状態方程式に相当する。従って、 $Z^{(i)}$ に対する状態方程式を選定し、 P_{CM}' 、 T_{CM}' 、 ω_M に対して適当な混合則を用いることにより(1)式から混合物の圧縮係数、すなわち状態方程式が得られる。また(1)式は3変数対応状態原理が成立する系では $Z^{(i)}$ の具体的な関数形に依存せず使用できることから、関数形の異なる状態方程式を組み合わせることのできる新しい混合則とみなすことができる。本混合則を2成分系気液平衡に適用した結果、従来の混合則の場合と異なる以下の結果が得られた。

- 2成分系気液平衡の相関精度は使用した状態方程式の純成分に対する精度に依存する。
- 異種分子間相互作用パラメータ K_{ij} は状態方程式に依らず系に固有の値となる。

また本混合則は、超臨界ガスとして用いられる低沸点成分に対しては一般に PVT データが豊富にあるため、溶質の種類によらず高精度な状態方程式が適用でき、超臨界ガス抽出の相平衡推算法として有力な手段になり得るものと考えられる。

さらに本章においては、状態方程式と蒸気圧データより臨界定数を見直す方法を提案したが、本法は、将来臨界温度以下で熱分解を起こす重質炭化水素の臨界値決定法としても一つの有力な手法となりうるものと思われる。

第6章 総括

本章では、本研究で得られた結果を総括した。

審 査 結 果 の 要 旨

エネルギー資源及び化学工業原料の多様化に伴い、現在石炭や重質油成分の有効利用のための分離技術の確立が重要課題となっている。最近、この分離技術の一方法として超臨界ガス抽出法の応用が考えられている。しかし、本プロセスの設計・運転上不可欠な超臨界ガスと重質炭化水素の混合物の気液平衡関係については、測定値は少なく推算法も確立されていないのが現状である。本研究は、超臨界ガスと重質炭化水素の分子量や性質の著しく異なる成分よりなる非対称系混合物の気液平衡を測定し、さらにこれらの測定値に基づいて非対称系混合物の気液平衡の工学的推算法を提案したものである。本論文はその研究結果をまとめたもので、全編6章よりなっている。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的および概要を述べている。

第2章では本研究に関する既往の研究を調査検討し、本研究の立場を明確にしている。

第3章では静置法と循環法を組み合わせた気液平衡測定装置の製作及びそれによる測定結果について述べている。実験では超臨界ガス成分としてCO₂とベンゼンを選び、6種の2成分系ならびに1種の3成分系混合物について、70～290℃、～20 MPaの温度・圧力範囲の測定値を得ている。

第4章では本研究で新たに開発した流通法に基づく気液平衡測定装置及び測定結果について述べている。すなわち350℃以上の高温域では重質炭化水素が熱分解するため静置法では測定が困難となるのに対し、流通法では流速を変えることで熱分解の影響を抑制あるいは補正できる。なお本研究で採用した溢流式の圧力・液面制御機構により測定時の操作性が極めて向上している。本装置を用いてCO₂、ベンゼンを一成分とする7種の2成分系ならびに2種の3成分系混合物について、70～440℃、～23 MPaの温度・圧力範囲の測定値を得ている。

第5章では第3、4章で得た測定値を用いて超臨界ガスー重質炭化水素系の気液平衡推算法について検討している。はじめに既存の状態方程式の適用性を重質炭化水素単一系及び超臨界ガスー重質炭化水素2成分系について検討し、その問題点を明確にしている。次に3変数対応状態原理に基づいて、混合物に対して異なる状態方程式を組み合わせ使用できる新しい混合則を提案している。本混合則を2成分系気液平衡に適用した結果、従来の混合則では状態方程式に依存した異種分子間パラメータが状態方程式によらずに固有となることを示している。また本混合則は、各成分に高精度の状態方程式、特に溶媒として用いる超臨界ガス成分に対して溶質の種類によらず高精度な状態方程式を適用できるため、超臨界ガス抽出の相平衡推算法として有力な手段となり得るものと考えられる。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は、超臨界ガスー重質炭化水素2成分系および3成分系の気液平衡を測定し、それに基づいて超臨界ガスー重質炭化水素系のような非対称系混合物の気液平衡推算法を提案したものであり、化学工業ならびに化学工学の進展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。